

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-203194
(43)Date of publication of application : 27.07.2001

(51)Int.Cl. H01L 21/3065
H01L 21/304
H01L 21/768

(21)Application number : 2000-306813
(22)Date of filing : 01.09.2000

(71)Applicant : APPLIED MATERIALS INC
(72)Inventor : COHEN BARNEY M
SURAJI RENGARAJAN
NGAN KENNY KING-TAI

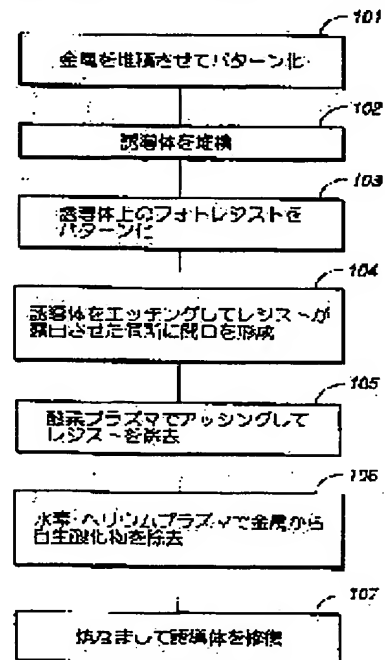
(30)Priority

Priority number : 1999 388991 Priority date : 02.09.1999 Priority country : US

(54) PRECLEANING METHOD FOR METAL PLUG WHICH MINIMIZES DAMAGE OF LOW κ DIELECTRIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for cleaning the contact region of a metal which minimizes the damage on a low- κ carbon-contained dielectric positioned on the upper side of a metal conductor on a semiconductor work piece.
SOLUTION: A contact opening is formed in a low- κ dielectric (step 104), so that a contact region of a metal conductor positioned on the lower side is exposed. Then a work piece is exposed to an atmosphere where the mixing of hydrogen-contained gas and helium gas is plasma-decomposed (stop 106) so that the contact region is cleaned. Related to the precleaning process, the damage on the dielectric is repaired by a proceeding process step such as an oxygen plasma ashing process for removing a photoresist (step 105).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

BEST AVAILABLE COPY

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-203194
(P2001-203194A)

(43)公開日 平成13年7月27日(2001.7.27)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チーモート*(参考)
H 0 1 L 21/3065		H 0 1 L 21/304	6 4 5 C
21/304	6 4 5		6 4 5 A
		21/302	N
21/768		21/90	A
			J

審査請求 未請求 請求項の数35 O L 外国語出願 (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2000-306813(P2000-306813)
(22)出願日 平成12年9月1日(2000.9.1)
(31)優先権主張番号 09/388991
(32)優先日 平成11年9月2日(1999.9.2)
(33)優先権主張国 米国 (US)

(71)出願人 500022096
アプライド マテリアルズ インコーポレ
イテッド
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95052 サンタ クララ ビーオー・ボック
ス 450エイ
(72)発明者 バーニー エム コーエン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州
95051 サンタ クララ マリエッタ ド
ライヴ 2931
(74)代理人 100059959
弁理士 中村 稔 (外9名)

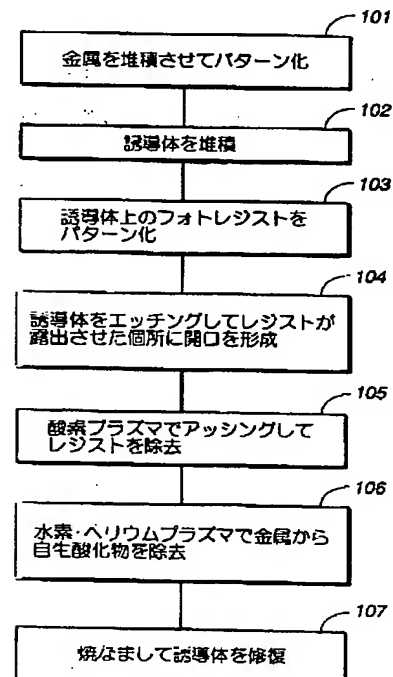
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低 κ 誘電体に対する損傷を最小にする金属プラグの事前清浄化方法

(57)【要約】

【課題】 半導体加工片上の金属導体の上側に位置する低 κ 炭素含有誘電体に対する損傷を最小にするように金属のコンタクト領域を清浄化するプロセスを提供する。

【解決手段】 低 κ 誘電体内にコンタクト開口を形成させ(ステップ104)で下側に位置する金属導体のコンタクト領域を露出させた後に、加工片を、水素含有ガス及びヘリウムガスの混合体をプラズマ分解して形成させた雰囲気曝露させる(ステップ106)ことによって、これらのコンタクト領域を清浄化する。本事前清浄化プロセスは、フォトリソを除去するための酸素プラズマアッシングプロセス(ステップ105)のような先行プロセスステップによって誘電体に生じた損傷を修復することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体ワークピース上の低誘電体内の少なくとも1つの開口内に露出している金属導体の領域を清浄化する方法であって、

上記金属導体の領域を露出させている少なくとも1つの開口を有し、3.0よりも小さいかまたはそれに等しい誘電定数を有する誘電体を含んでいる半導体ワークピースを準備するステップと、

上記ワークピースを、ヘリウム及び少なくとも1つの水素含有ガス種を含むガス混合体をプラズマ分解して発生させた雰囲気中に曝露させるステップと、を含むことを特徴とする方法。

【請求項2】 半導体ワークピース上の炭素含有誘電体内の少なくとも1つの開口内に露出している金属導体の領域を清浄化する方法であって、

上記金属導体の上側に位置して上記金属導体の領域を露出させる少なくとも1つの開口を含む炭素含有誘電体を含んでいる半導体ワークピースを準備するステップと、

上記ワークピースを、ヘリウム及び少なくとも1つの水素含有ガス種を含むガス混合体をプラズマ分解して発生させた雰囲気中に曝露させるステップと、を含むことを特徴とする方法。

【請求項3】 上記誘電体は、3.8より小さい誘電定数を有していることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項4】 上記誘電体は、3.0よりも小さいかまたはそれに等しい誘電定数を有していることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項5】 上記誘電体は、炭素を取込んだ化学構造を有するシリコンの酸化物であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項6】 上記誘電体は、少なくとも5重量%の炭素を含むことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項7】 上記曝露ステップに続いて、上記ワークピースを焼なますステップを更に含み、

上記焼なましステップは、上記誘電体の誘電定数を、上記準備ステップの後の且つ上記焼なましステップの前の誘電定数の値より低下させるのに十分な温度及び持続時間で遂行されることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項8】 上記露出ステップに続いて、上記ワークピースを少なくとも300℃の温度で焼なますステップを更に含むことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項9】 上記曝露ステップは、上記金属導体の上記露出された領域から実質的に全ての自生酸化物を除去するのに十分な長さの時間にわたって遂行されることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項10】 上記ガス混合体は、2.0%より大きい水素の原子モル濃度を有していることを特徴とする

請求項2に記載の方法。

【請求項11】 上記ガス混合体は、10%より大きい水素の原子モル濃度を有していることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項12】 上記水素含有種は、 H_2 ガスであることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項13】 上記ガス混合体は、10%より大きい H_2 ガスの分子モル濃度を有していることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項14】 上記ガス混合体は、5%より大きい H_2 ガスの分子モル濃度を有していることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項15】 上記ガス混合体は、アルゴンを含んでいないことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項16】 上記ガス混合体は、 BCl_3 、アルゴン、またはアルゴンの原子質量より大きい原子質量を有する如何なる元素の如何なる化合物をも含んでいないことを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項17】 上記金属導体は、銅であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

【請求項18】 半導体ワークピース上の炭素含有誘電体の表面からレジストを剥離させるためのプラズマプロセスによって上記誘電体に生じた損傷を修復する方法であって、

炭素含有誘電体、及び上記誘電体の部分の上側に位置する有機レジスト材料を含む半導体ワークピースを準備するステップと、

上記ワークピースを、酸素を含む少なくとも1つのガスをプラズマ分解して発生させた第1の雰囲気中に曝露させることによって上記レジスト材料を除去するステップと、

それに続いて、上記ワークピースを、ヘリウム及び少なくとも1つの水素含有ガス種を含むガス混合体をプラズマ分解して発生させた第2の雰囲気中に曝露させるステップと、を含むことを特徴とする方法。

【請求項19】 上記ワークピースは、上記誘電体の下側に位置する金属導体を更に含み、

上記誘電体は、上記金属導体の領域を露出させる少なくとも1つの開口を含み、

上記ワークピースを上記第2の雰囲気中に曝露させるステップは、上記金属導体の上記露出された領域から実質的に全ての自生酸化物を除去するのに十分な長さの時間にわたって遂行されることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項20】 上記誘電体は、3.8より小さい誘電定数を有していることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項21】 上記誘電体は、炭素を取込んだ化学構造を有するシリコンの酸化物であることを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項22】 上記誘電体は、少なくとも5重量%の炭素を含むことを特徴とする請求項18に記載の方法。

【請求項23】 半導体ワークピース上の金属導体の露出した表面を清浄化する方法であって、露出した表面を有する金属導体を含む半導体ワークピースを真空チャンバ内に位置決めするステップと、上記ワークピースを上記真空チャンバ内に位置決めしたまま、ヘリウム及び少なくとも1つの水素含有ガス種を含むガス混合体をプラズマ分解して発生させた雰囲気を上記真空チャンバ内へ供給するステップと、を含むことを特徴とする方法。

【請求項24】 上記ガス混合体は、20%より大きくない水素の原子モル濃度を有していることを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項25】 上記ガス混合体は、10%より大きくない水素の原子モル濃度を有していることを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項26】 上記水素含有種は、 H_2 ガスであることを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項27】 上記ガス混合体は、10%より大きくない H_2 ガスの分子モル濃度を有していることを特徴とする請求項26に記載の方法。

【請求項28】 上記ガス混合体は、5%より大きくない H_2 ガスの分子モル濃度を有していることを特徴とする請求項12に記載の方法。

【請求項29】 上記ガス混合体は、アルゴンを含んでいないことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項30】 上記ガス混合体は、 BCl_3 、アルゴン、またはアルゴンの原子質量より大きい原子質量を有する如何なる元素の如何なる化合物をも含んでいないことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項31】 上記供給ステップは、上記ガス混合体を上記真空チャンバ内へ供給するステップと、RF電力を、上記真空チャンバ内の上記ガス混合体に誘導結合させてプラズマを形成させるステップと、を更に含むことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項32】 上記供給ステップは、上記ガス混合体を遠隔プラズマチャンバ内へ供給するステップと、電磁パワーを上記ガス混合体に結合し、上記ガス混合体をプラズマ分解して発生させた反応性種を含むプラズマを形成させるステップと、上記反応性種を上記遠隔プラズマチャンバから上記真空チャンバへ供給するステップと、を更に含むことを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項33】 上記供給ステップは、上記露出された表面から実質的に全ての自生酸化物を除去するのに十分な長さの時間にわたって遂行されることを特徴とする請求項23に記載の方法。

【請求項34】 半導体ワークピース上の誘電体内の少なくとも1つの開口内に露出している金属導体の領域を清浄化する方法であって、

上記金属導体の領域を露出させている少なくとも1つの開口を有する誘電体を含む半導体ワークピースを準備するステップと、

上記ワークピースを、ヘリウム及び少なくとも1つの水素含有ガス種を含むガス混合体をプラズマ分解して発生させた雰囲気に曝露させるステップと、

上記曝露ステップに続いて、上記ワークピースを焼なますステップと、を含み、

上記焼なましステップは、上記誘電体の誘電定数を、上記準備ステップの後の且つ上記焼なましステップの前の誘電定数の値より低下させるのに十分な温度及び持続時間で遂行されることを特徴とする方法。

【請求項35】 上記温度は、少なくとも300℃であることを特徴とする請求項34に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的には、集積回路及び他の電子デバイスの製造プロセスに関する。詳述すれば、本発明は、上側に位置している誘電体に設けられた開口によって露出された金属層の領域から自生（ネイティブ）酸化物を除去し、爾後にその開口を金属プラグによって充填できるようにする事前清浄化プロセスに関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路及び他の電子デバイスを製造する一般的なプロセスシーケンスは、基板上に複数の金属導体を堆積させ、次いでこれらの金属を誘電体層によってカバーし、次いで誘電体層をエッチングして複数の開口を形成させて各開口内に1つの金属導体のコンタクト領域を露出させ、次いで各開口内に金属プラグを堆積させてコンタクト領域と電気接触させることである。開口が形成された後に、もし基板が周囲雰囲気または他の何等かの酸素の源に曝露されることがあれば、各開口内の曝露された半導体または金属層の表面が酸化され始める。金属プラグとコンタクト領域との間に良好な電氣的な接触を得るためには、プラグを堆積させる前にこの自生酸化物を除去または“清浄化”しなければならない。金属プラグを堆積させる前に金属導体から自生酸化物を除去するプロセスを、“事前清浄化”と称している。

【0003】金属導体のための従来の事前清浄化プロセスの重大な欠点は、事前清浄化プロセスが誘電体を損傷させ得ることである。特に損傷を受け易いのは“低 κ ”誘電体材料であり、これは誘電定数“ κ ”を低下させるために炭素原子を組み入れてある。事前清浄化プロセスを遂行した後に測定した結果、これらの材料の誘電定数が増加していることを見出した。

【0004】

【発明の概要】本発明は、低 κ ・炭素含有誘電体内に金属プラグを製造するのに適する事前清浄化プロセスである。詳述すれば、本発明は、金属の上側に位置する炭素含有誘電体に対する損傷を最小にするように、半導体ワークピース上の金属導体のコンタクト領域を清浄化するプロセスである。下側に位置する金属導体上のコンタクト領域を露出させるように誘電体内にコンタクト開口を形成した後、ワークピースを、水素含有及びヘリウムガスの混合体から形成されるプラズマに曝露させることによって、コンタクト領域が清浄化される。

【0005】驚くべきことには、本発明の水素・ヘリウムプラズマプロセスは、先行プロセスステップによって誘電体に生じた損傷を修復することができる。従って、本発明の別の面は、誘電体の表面からレジストを剥離させるための酸素プラズマプロセスによって半導体ワークピース上の炭素含有誘電体に生じた損傷を修復するために、このようなプラズマプロセスを使用することである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の事前清浄化プロセスは、半導体ワークピース上の低 κ ・炭素含有誘電体内に金属プラグまたはバイアを形成するためのプロセスステップのシーケンスの1つのセグメントである。低 κ 誘電体は3.8より小さい、好ましくは3.0より小さいかまたはそれに等しい誘電定数 κ を有している。低 κ ・炭素含有酸化シリコン誘電体の例、及びそれをシリコンウェーハ上に形成するプロセスが、1999年2月10日付Cheungらの米国特許出願第SN 09/247,381号に開示されている。この型の炭素含有酸化シリコンは、酸化シリコン材料内に炭素原子を取込んでいるために、普通の炭素を含まない二酸化シリコンの誘電定数よりも小さい誘電定数を有している。炭素原子は、典型的にはC-H結合、またはC-F結合の形状で酸化シリコン内に取込まれている。低誘電定数 κ を達成するために、誘電体は、好ましくは少なくとも1重量%、より好ましくは少なくとも5重量%の炭素含量を有している。

【0007】図1は、普通の半導体ワークピース、即ち基板10を示しており、この基板10に対して本発明のプロセスを遂行することができる。基板10は、典型的には、集積回路が形成されるシリコンウェーハであるか、または電子ビデオディスプレイデバイス及び回路が形成されるガラス基板である。以下、基板は全てシリコンウェーハとして説明する。

【0008】ワークピース、即ち基板10は、銅またはタングステンのような金属導体からなる1以上の領域12を含んでいる。金属領域は、普通の金属堆積及びパターン化プロセス(図2、ステップ101)によって形成することができる。

【0009】低 κ ・炭素含有誘電体層14は、それぞれの開口16が金属領域12の1つの領域17を露出させ

るために、複数の開口16を含むようにパターン化されている。この領域17を、金属領域の“コンタクト領域”、“露出された領域”、または“露出された表面”と呼ぶ。(金属が、露出された表面を周囲雰囲気内の酸素のような酸素に曝露された結果として、たとえ自生酸化物の薄い層によって覆われていても、誘電体14によって覆われずに露出している金属領域12の全ての部分を“露出”されていると定義する。)

【0010】各開口16は金属材料で実質的に充填され、下側に位置する金属領域12と電気的に接触する“プラグ”または“バイア”を形成する。

【0011】誘電体内に開口16を作る典型的なプロセスは、誘電体16のブランケット層を堆積させ(ステップ102)、次いでフォトリソグラフィックプロセスを使用して、開口を設けることを望む領域以外の誘電体の全ての領域上にフォトレジスト19のパターンを形成する(ステップ103)ことである。次いで、フォトレジストによって覆われていない誘電体の全ての部分に、プラズマエッチングプロセスによって開口16をエッチングする(ステップ104)。

【0012】開口16を形成した後ワークピースを酸素に曝露させ、各コンタクト領域の露出表面を酸化させて“自生酸化物”18の薄い層を形成させる。このような酸素曝露は、誘電体内に開口をエッチングした後のフォトレジスト19を除去するための“アッシング”プロセス中に発生する(ステップ105)ことも、または、ワークピースが2つの処理チャンバ間を輸送される時に、もしワークピースが周囲雰囲気に曝露されるのであれば発生することがあり得る。この自生酸化物は、プラグとコンタクト領域との間に良好な電気的な接触を得るために、金属プラグを堆積させる前に除去または“清浄化”しなければならない。この自生酸化物を除去するプロセス(ステップ106)を、それが金属プラグの堆積に先行することから“事前清浄化”と称するのである。

【0013】本発明では、コンタクト領域17の事前清浄化(ステップ106)は、ワークピース10を、ヘリウム、及び水素含有ガスの少なくとも1つの種を含むガス混合体をプラズマ分解させることによって形成した雰囲気中に曝露させることによって遂行される。本発明を特定の動作理論に限定するものではないが、プラズマが水素含有ガスを解離させて水素ラジカル及びイオンを発生させ、それらはプラズマから半導体ワークピースへ移動するものと考えられる。ワークピース上の自生酸化物18と接触すると、水素ラジカル及びイオンは自生酸化物の酸素成分と反応して揮発性ヒドロキシル及び水蒸気を形成し、それらは排気ポンプによってチャンバから排気されるので、自生酸化物18が金属コンタクト領域17から除去されるのである。

【0014】低 κ 炭素含有誘電体に対する損傷を最小にするためには、ワークピース位置における電界を最小に

する方法によってプラズマを形成させることが好ましい。

【0015】このプラズマを形成させる1つの適当な方法は、普通の遠隔プラズマ源内で形成させることであり、これは、ワークピースを保持している真空チャンバから分離しているチャンバ内でプラズマを形成させるか、またはプラズマボディがワークピースから実質的な距離にあるように共通チャンバの分離した領域内でプラズマを形成させることを意味している。何れの場合も排気ポンプは、プラズマ内のガスの分解によって発生したラジカル及びイオンを、プラズマボディからワークピースへ流させる。遠隔プラズマ源を有する普通の処理チャンバが、Cookらの米国特許第5,346,579号、及びMoritaの米国特許第5,543,688号に開示されている。

【0016】ワークピースのスパッタリング損傷を回避するようにプラズマを形成する好ましい代替方法は、図3に示す市販の事前清浄化チャンバ20のような、誘導結合されたプラズマ源を有するプラズマチャンバ内においてである。

【0017】チャンバの上側部分は、典型的には石英である誘電体材料からなる上側壁22によって境界を画されており、チャンバの下側部分は、誘電体、または典型的にはアルミニウムである導電性材料の何れかからなる下側壁23によって境界を画されている。上述した水素・ヘリウムガス混合体は、典型的には質量流コントローラである流量コントローラ26によって調整された流量で、ガス供給タンク24から1つ以上のガス入口ポート28を通してチャンバの上側部分内に注入される。排気ポンプ（図示してない）は、排気ポート30を通してチャンバガスを排気し、チャンバ圧力を調整する。

【0018】主RF電源32は、誘電体上側チャンバ壁22を取り囲んでいる誘導コイル34にRF電力を供給する。この電力は、コイルからチャンバの上側部分内のガスへ誘導結合され、ガスをプラズマ状態に励起する。

【0019】ワークピース、即ち基板10は、チャンバの下側部分内のペDESTAL、またはサセプタ36（典型的には、アルミニウムまたはチタンからなる）上に取付けられている。基板によって覆われていないペDESTALの全ての表面は、典型的には石英である誘電体37によって覆われる。

【0020】バイアスRF電源と呼ぶ第2のRF電源38は、RF電力をペDESTALに供給する。バイアスRF電源は、プラズマを点弧させて維持するのを援助することができ、また殆どの場合プラズマボディに対して負である直流バイアス電圧をペDESTAL上に発生させることができる。負のバイアス電圧は、プラズマからのイオンをペDESTALに向かって加速させる。

【0021】RFバイアス電力は、イオン衝撃によって誘電体を損傷させる危険性を増大させるから、最低可能なRFバイアス電力を使用することが好ましい。どのよ

うなRFバイアス電力もペDESTALに印加しなくても、自生酸化物を金属12から除去できるものと考えられる。しかしながら、図示した誘導結合型プラズマチャンバにおいては、通常は、プラズマを開始させる、即ち“点弧”させるために若干のRFバイアス電力が必要である。更に、少量のRFバイアス電力を印加しておく、と、処理条件が変化してもプラズマを消弧させないことを保証できる。従って好ましい実施例では、バイアスRF電源38が始めに13.56MHzの周波数のRF電力を40WでペDESTAL36に供給してプラズマを開始、即ち点弧させ、その後の事前清浄化プロセス中にはバイアスRF電力を10Wに低下させるように、コントローラ44をプログラムした。10Wのような低電力レベルにおいては、ペDESTAL上の直流バイアス電圧はほぼ0になり、図3の好ましいチャンバにおいては正になることさえできる。

【0022】遠隔プラズマ源を有するチャンバにおいては、ペDESTALにRFバイアス電力を印加する必要性はないものと考えられる。

【0023】好ましい水素含有ガスは H_2 である。代替選択は、 NH_3 （アンモニア）及び SiH_4 （シラン）を含む。

【0024】好ましいガス混合体は、分子モル濃度で5%の H_2 及び95%のHeであり、これは気体容量による濃度とほぼ同一である。 H_2 及びHeはそれぞれ二原子ガス及び単原子ガスであるから、これは原子モル濃度では10%のH及び90%のHeと等価である。

【0025】本発明の事前清浄化プロセスは、銅からなる金属領域12を清浄化するのに特に有用である。それは、酸化銅が100℃より低い温度で水素によって容易に還元されるからである。他の殆どの金属は、還元反応を遂行するために基板をより高温に加熱する必要がある。基板を所要温度に曝すことを実行できるか否かは、基板上の誘電体14及び他の構造が損傷するか否かに依存する。

【0026】ヘリウムキャリアーガスは、プラズマ内の水素の解離を有利に強化する。ヘリウムイオンは極めて軽いので、それらは誘電体14を殆ど、または全くスパッタリング損傷させない。これに対して、アルゴンのようなより大きい原子質量を有する原子種からなるキャリアガスは、後述する比較試験結果から明らかなように、誘電体をより損傷させ易い。従って、誘電体のスパッタリングを最小にするために、ガス混合体が、 BCl_3 、アルゴン、またはアルゴンの原子質量より大きい原子質量を有する如何なる元素の如何なる化合物をも含まないようにすることを推奨する。

【0027】水素含有プラズマは、自生酸化物18を除去する必要がある限り維持される。図示の誘導結合型プラズマチャンバ内で誘導コイルに300WのRF電力を印加して200mm直径のシリコンウェーハを処理する

試験の結果、試験で遭遇した最も厚い酸化銅フィルム18を除去するのに30秒もあれば十分であることを見出した。プラズマ清浄化時間を60秒に増加させるか、またはRF電力を450Wに増加させると、誘電体の誘電定数の増加から明らかなように、誘電体の損傷が僅かに増加することを見出した。試験結果については後述する。

【0028】好ましい実施の形態において200mmシリコンウェーハを事前清浄化するための他のパラメータは、 H_2 -Heガス混合体の流量が100sccmであり、チャンバ圧力が80ミリトルであることを含む。

【0029】RF電源32、38が供給する電力の量を制御し、また流量コントローラ26によって供給される水素・ヘリウムガス混合体の流量を制御するマイクロコンピュータ44のような、プログラム可能なコントローラによって全てのプロセスステップを制御することが好ましい。

【0030】比較試験

金属事前清浄化プロセスが、炭素含有・低 κ 誘電体フィルムの誘電定数に及ぼす効果を試験した。試験を簡易化するために、金属フィルムを実際に清浄化することはしなかった。その代わりに、低 κ 誘電体のブランケット層を、銅フィルムを清浄化するために使用するものと同じ水素・ヘリウムプラズマプロセスに曝露させた。この試験は、本発明の金属事前清浄化プロセスが低 κ 誘電体を損傷させるか否かを、事前清浄化プロセスを遂行した後の誘電定数の増加を測定することによって明らかにするものである。本発明の事前清浄化プロセスを、アルゴンスパッタリング事前清浄化プロセスと比較した。ま

た、本発明のプロセスの性能を、RF電力、水素濃度、及び持続時間の関数としても試験した。

【0031】この試験では、前記特許出願第SN 09/247, 381号に記載されている誘電体堆積プロセスに従って、直径が200mmのシリコンウェーハ上に低 κ 誘電体フィルムを堆積させてある。このプロセスによって、約2.70乃至2.75の誘電定数を有する誘電体が堆積された。表1及び2に示す試験データは、事前清浄化プロセスの試験量が誘電定数を、この値より増加させたことを示している。誘電定数の増加は誘電体フィルムの損傷の程度を表している。

【0032】本発明の事前清浄化プロセスを、図3に示した事前清浄化チャンバ内で遂行した。全ての場合、チャンバ圧力は80ミリトルであり、水素・ヘリウムガス混合体の流量は100sccmであり、誘導コイルに印加されたRF電力は2MHzであって、その電力レベルは表1及び2に示す通りであった。また、全ての場合、事前清浄化プロセスの前に、ウェーハを400℃に1分間維持して脱ガスステップを遂行し、それまでに雰囲気曝露されている間に誘電体が吸収した水分及び酸素を追い出した。

【0033】熱焼なまし（アニール）が誘電体フィルム14を修復するの否かを試験した。事前清浄化プロセスを遂行した後に、真空環境内で基板を400℃で30分間加熱して誘電体フィルムを焼なましした（図2のステップ107）。表1及び2は、焼なましステップの前及び後に測定した誘電定数の増加を示している。

【0034】表1 プラズマアッシングを伴わない事前清浄化が誘電定数に及ぼす効果

ラン	ガス	誘導コイル へのRF電 力(W)	持 続 時 間 (秒)	誘電定数の増 加： 焼な まし前	誘電定数の増 加： 焼な まし後
1	Ar (スパッタ)	300(及 び300パイ アス)	30	0.16	0.21
2	5% H_2 /95%He	300	30	0.10	0.05
3	5% H_2 /95%He	300	60	0.17	0.12
4	5% H_2 /95%He	300	120	0.23	0.19
5	5% H_2 /95%He	450	60	0.19	0.14
6	10% IL_2 /90%He	300	30	0.22	0.19
7	10% IL_2 /90%He	300	60	0.26	0.20
8	10% IL_2 /90%He	450	60	0.30	0.20

【0035】表1のラン1は、普通のアルゴンスパッタ清浄化プロセスが、誘電定数を0.16だけ増加させていることを示している。これに対してラン2は本発明の H_2 -He反応性清浄化プロセスが、誘電定数を僅かに

0.10だけ増加させているに過ぎないことから明らかなように、誘電体へ与える損傷は少ないことを示している。

【0036】表1は、爾後の焼なましステップが本発明

の H_2 -Heプロセスと驚く程相互依存的であり、これに対して普通のアルゴンスパッタリングプロセス後の焼なまし有害効果をもたらすことをも示している。ラン1では、アルゴンスパッタリングによってもたらされた誘電定数の増加が、焼なましによって更に悪化していることが解る。これに対してラン2は、誘電定数が事前清浄化の前より僅か0.05だけ大きい値まで低下していることから明白なように、焼なましステップが、本発明の H_2 -He事前清浄化プロセスによって生じた小さい損傷を修復したことを示している。ラン3-8は、焼なましステップが誘電定数を低下させていることも示しており、これは焼なまし、本発明の H_2 -Heプラズマ事前清浄化プロセスによって誘電体フィルムに生じた若干の損傷を修復したことを示している。

【0037】従って、本発明の H_2 -Heプラズマ事前清浄化プロセス（ステップ106）を遂行した後に、十分な温度及び持続時間で基板を焼なまして誘電体フィルムの誘電定数を低下させる（ステップ107）ことが高度に有益である。焼なまし温度は100℃よりも高く、好ましくは少なくとも300℃、そして最も好ましくは300℃乃至450℃の範囲内にすべきである。もし焼なましを普通の熱焼なましチャンバ（即ち、ワークピースを、放射ではなく主として熱伝導及び対流で加熱するチャンバ）内で遂行するのであれば、典型的には、ワークピースを少なくとも5分間、より好ましくは30分間にわたって焼なますべきである。代替として、一般には高速熱処理チャンバと呼ばれている放射加熱チャンバを用いて、ワークピースの表面を遙かに短い持続時間で遙か

に高い温度まで放射加熱することができる。

【0038】ラン3-8は、水素濃度、誘導コイルへのRF電力、または事前清浄化プロセスの持続時間を増加させると、誘電体の損傷も増加することを示している。従って、ラン2のプロセスパラメータが好ましい。

【0039】普通の酸素プラズマアッシングプロセスを用いた場合の事前清浄化プロセスの効果も試験した。前述したようにプラズマアッシングは、誘電体の表面からいろいろな有機材料を除去するために、通常は金属清浄化の前に遂行される。このような有機材料は、誘電体のトップ表面上のフォトレジスト、バイアのエッチング中にバイア開口の側壁に堆積した“不動態化”層、及びエッチングプロセスの他の有機副産物を含み得る。酸素プラズマアッシングでは、ワークピースを、酸素及びオプシオンとして他のガスをプラズマ分解して形成された雰囲気に曝露させることによって有機材料が“剥離”される。酸化シリコン誘電体をパターン化した後のフォトレジストを剥離させるための普通の酸素プラズマアッシングプロセスの好ましいパラメータは、酸素ガス流量は500乃至1000 sccm、キャリアガスは不使用、チャンバ圧力は15ミリトル、図3に示すものと類似の誘導結合型プラズマチャンバの誘導コイルへの印加される、2MHzでのRF電力は3000Wである。誘電体のスパッタリング損傷を回避するために、アッシングプロセス中はバイアスRF電力は使用しない。

【0040】表2 プラズマアッシング後の事前清浄化が誘電定数に及ぼす効果

ラン	ガス	誘導コイル へのRF電 力 (W)	持 続 時 間 (秒)	誘電定数の増 加： 焼な まし前	誘電定数の増 加： 焼な まし後
0	無し（アッシングの み）	0	0	0.25	0.32
1	Ar（スパッタ）	300 (+300W バイアス)	30	0.18	0.23
2	5% H_2 /95%He	300	30	0.14	0.16
3	5% H_2 /95%He	300	60	0.16	0.19
4	5% H_2 /95%He	300	120	0.16	0.18
5	5% H_2 /95%He	450	60	0.17	0.21
6	10% IL_2 /90%He	300	30		0.28
7	10% IL_2 /90%He	300	60		0.28
8	10% IL_2 /90%He	450	60		0.28

【0041】表2は、前述した脱ガス及び事前清浄化プロセスの前に、ウェーハに、上述した酸素プラズマアッシングプロセスを適用した時の試験結果を示している。

アッシングプロセスを除いて、試験条件は表1に示した試験の条件と同一であった。

【0042】ラン0は、脱ガスプロセス及び事前清浄化

プロセスの前に、酸素プラズマアッシングプロセスを適用した基板を表している。表2のラン0に示されている誘電定数の増加は、表1のラン1に示した増加よりも大きい。この結果は、酸素プラズマアッシングプロセスが、表1のラン1に示したアルゴンスパッタリングプロセスよりも誘電体を損傷させていることを示している。

【0043】表2において、ラン1-8の場合の誘電定数は、対応するラン0の欄内の誘電定数よりも低い。この結果は、アルゴンスパッタ事前清浄化（ラン1）、及び本発明の水素・ヘリウム反応性プラズマ清浄化（ラン2-8）が共に、アッシング（ラン0）によって誘電体に生じた損傷の若干を修復したことを示している。驚くべきことには、表1に示したようにそれら自体が誘電体を損傷させているこれらの事前清浄化プロセスが、プラズマアッシングの後に遂行した場合には反対の効果、即ち誘電体の損傷の修復を発生するのである。

【0044】最良の結果は、ラン2、即ち水素濃度、RF電力、及びプロセス持続時間が最低である試験値を有する水素・ヘリウム反応性清浄化プロセスの実施例において達成された。これは、表1に示したアッシングを伴わない試験において、誘電体に対する損傷を最小にするプロセス条件と同一のセットである。

【0045】表1に示したアッシングを伴わない試験とは対照的に、表2は、事前清浄化の前に酸素プラズマアッシングを遂行した場合は熱焼なまし誘電体の損傷の修復を援助しないことを示している。表2に示すどの試験においても、焼なましの後に測定された誘電定数が増加していることによって明らかなように、熱焼なまし誘電体の損傷を悪化させている。従って、酸素プラズマアッシングを適用したウェーハを事前清浄化した後は、熱焼なましは省略することが好ましい。

【0046】分子モル濃度で10%（原子モル濃度で20%）の水素を使用した結果（ラン6-8）は、水素が5%の場合よりもかなり悪化している。これは、水素濃度が高めであると、正に帯電した水素イオンがプラズマアッシュされたフィルム内に注入され、それによってフラットバンド電圧が移動するものと考えられる。フラットバンド電圧のこの移動は、5% H_2 /95% He （ラン2-5）を用いて遂行した試験では発生が明らかではない。従って、酸素プラズマアッシングを適用した誘電体フィルムに対して事前清浄化プロセスを遂行する場合に

は、水素含量が分子モル濃度で5%またはそれ以下（原子モル濃度で10%またはそれ以下）の H_2-He ガス混合体が好ましい。

【0047】要約すれば、プラズマアッシングを伴わないプロセスの試験結果は、本発明の好ましい H_2-He 反応性清浄化プロセス（表1のラン2）が本質的に低 κ ・炭素含有誘電体に損傷を発生させないことを示している。酸素プラズマアッシングを使用したプロセスの場合には、本発明の好ましい H_2-He 反応性清浄化プロセス（表2のラン2）が、驚くべきことには、アッシングプロセスによって誘電体に生じた損傷の多くを修復する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプログラミングを遂行することができる半導体ワークピースの断面図である。

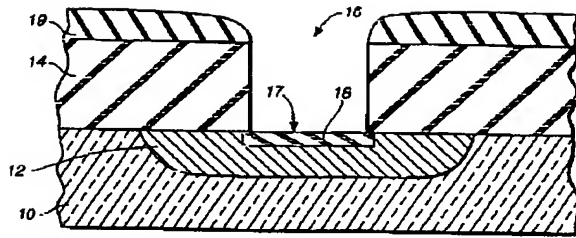
【図2】本発明によるフォトレジストアッシングプロセス及び事前清浄化プロセスの流れ図である。

【図3】本発明の事前清浄化プロセスを遂行するのに適するプラズマチャンバの断面図であって、一部を回路図で示す。

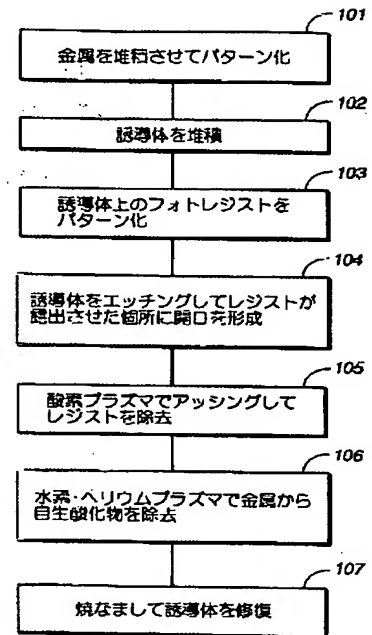
【符号の説明】

- 10 基板
- 12 金属領域
- 14 低 κ ・炭素含有誘電体
- 16 開口
- 17 コンタクト（露出）領域
- 18 自生酸化物
- 19 フォトレジスト
- 20 事前清浄化チャンバ
- 22 上側壁
- 23 下側壁
- 24 ガス供給タンク
- 26 流量コントローラ
- 28 ガス入口ポート
- 30 排気ポート
- 32 主RF電源
- 34 誘導コイル
- 36 ペDESTAL（サセプタ）
- 37 誘電体
- 38 バイアスRF電源
- 44 コントローラ

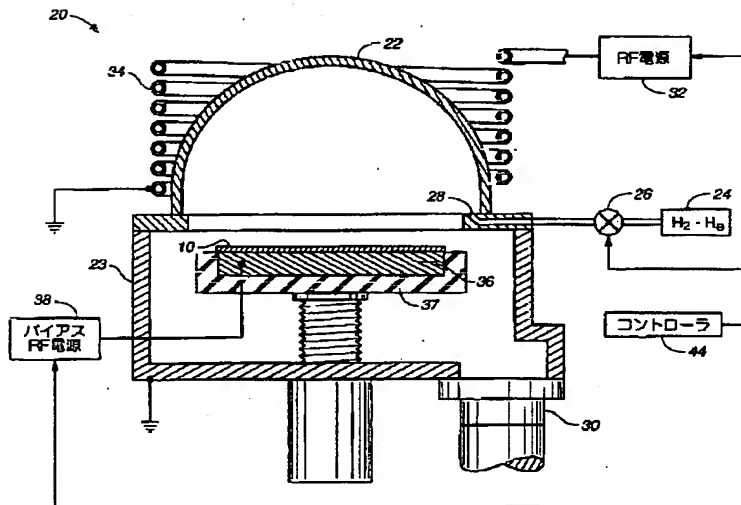
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 スラジ レンガラジャン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州
 94086 サニーヴェイル アスター アベ
 ニュー 1035-1160

(72)発明者 ケニー キング タイ ンガン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州
 94539 フリーモント カメロン ヒルズ
 ドライヴ 43793

【 外国語明細書 】

Precleaning Process for Metal Plug that Minimizes Damage to Low-K Dielectric

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates generally to processes for manufacturing integrated circuits and other electronic devices. More specifically, the invention relates to precleaning processes for removing native oxide from an area of a metal layer that is exposed by an opening in an overlying dielectric, so that the opening subsequently can be filled by a metal plug.

BACKGROUND OF THE INVENTION

A common process sequence in manufacturing integrated circuits and other electronic devices is to deposit a number of metal conductors on a substrate, then cover the metal with a dielectric layer, then etch a number of openings in the dielectric so that each opening exposes a contact area on one of the metal conductors, then deposit a metal plug in each opening so as to make electrical contact with the contact area. If the substrate is exposed to the ambient atmosphere or any other source of oxygen after the openings are formed, the surface of the semiconductor or metal layer exposed in each opening will become oxidized. This native oxide must be removed or "cleaned" before depositing the metal plug in order to achieve good electrical contact between the plug and the contact area. The process of removing native oxide from a metal conductor before depositing a metal plug is commonly termed "precleaning".

A serious shortcoming of conventional precleaning processes for metal conductors is that the precleaning process can damage the dielectric. Particularly susceptible to damage are "low-K" dielectric materials that incorporate carbon atoms to reduce their dielectric constant "K". We have measured an increase in the dielectric constant of such materials after performing a precleaning process.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention is a precleaning process suitable for fabricating metal plugs in a low-K, carbon-containing dielectric. More specifically, the invention is a process for cleaning a contact area of a metal conductor on a semiconductor workpiece so as to minimize damage to a carbon-containing dielectric overlying the metal. After forming contact openings in the dielectric so as to expose contact areas on the underlying metal conductor, the contact areas are cleaned by exposing the workpiece to a plasma formed from a mixture of hydrogen-containing and helium gases.

Surprisingly, our hydrogen-helium plasma process can repair damage to the dielectric caused by preceding process steps. Accordingly, another aspect of our invention is a method of using such plasma process to repair damage to a carbon-containing dielectric on a semiconductor workpiece

caused by an oxygen plasma process for stripping resist from the surface of the dielectric.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 is a sectional view of a semiconductor workpiece on which the processes of the invention may be performed.

Figure 2 is a flow chart of a photoresist ashing process and preclean process according to our invention.

Figure 3 is a partially schematic, sectional view of a plasma chamber suitable for performing the preclean process of the invention.

DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

Our precleaning process is one segment of a sequence of process steps for forming a metal plug or via in a low-K, carbon-containing dielectric on a semiconductor workpiece. A low-K dielectric has a dielectric constant "K" that is less than 3.8, preferably less than or equal to 3.0. An example of a low-K, carbon-containing, silicon oxide dielectric and a process for forming it on a silicon wafer is described in commonly assigned U.S. patent application SN 09/247,381 filed 2/10/99 by Cheung et al., the entire content of which is hereby incorporated by reference into this patent specification. This type of carbon-containing silicon oxide has a dielectric constant less than that of conventional, non-carbon-containing silicon dioxide because it incorporates carbon atoms in the silicon oxide material. The carbon atoms typically are incorporated in the silicon oxide in the form of C-H bonds or C-F bonds. To achieve a low dielectric constant K, the dielectric preferably has a carbon content of at least 1% by weight, more preferably at least 5%.

Figure 1 shows a conventional semiconductor workpiece or substrate 10 on which the processes of the invention may be performed. The substrate typically is a silicon wafer on which integrated circuits are to be formed or a glass substrate on which electronic video display devices and circuits are to be formed. The substrate is depicted as a silicon wafer in all of the following examples.

The workpiece or substrate 10 includes one or more regions 12 composed of a metal conductor such as copper or tungsten. The metal regions can be formed by any conventional metal deposition and patterning processes (Figure 2, Step 101).

A low-K, carbon-containing dielectric layer 14 overlies the metal regions. The dielectric 14 is patterned with a number of openings 16 so that each opening exposes an area 17 of one of the metal regions 12, this area 17 being termed the "contact area", "exposed area" or "exposed surface" of the metal region. (We define all portions of the metal regions 12 that are not covered by dielectric 14 as being "exposed" even though the exposed surface may be covered by thin layer of native oxide as a result of exposure of the metal to oxygen, such as oxygen in the ambient atmosphere.)

Each opening 16 subsequently will be filled with a metal material to form a "plug" or "via" that makes electrical contact with the underlying metal region 12.

The typical process for creating openings 16 in the dielectric is to deposit a blanket layer of dielectric 14 (Step 102), then employ a photo-lithographic process to form a pattern of photoresist 19 over all areas of the dielectric other than the areas where openings are desired (Step 103). A plasma etch process then etches openings 16 in all portions of the dielectric that are not covered by photoresist (Step 104).

If the workpiece is exposed to oxygen after the openings 16 are formed, the exposed surface of each contact area generally will oxidize to form a thin layer of "native oxide" 18. Such oxygen exposure may occur in an "ashing" process for removing photoresist 19 after etching the openings in the dielectric (Step 105), or it may occur if the workpiece is exposed to ambient atmosphere while it is transported between two process chambers. This native oxide must be removed or "cleaned" before depositing the metal plug in order to achieve good electrical contact between the plug and the contact area. The process of removing such native oxide (Step 106) is termed "precleaning" because it precedes deposition of the metal plug.

In our invention, the precleaning of the contact area 17 (Step 106) is performed by exposing the workpiece 10 to an atmosphere formed by plasma decomposition of a gas mixture that includes helium and at least one species of a hydrogen-containing gas. Although our invention is not limited to a specific theory of operation, we believe that the plasma dissociates the hydrogen-containing gas to produce hydrogen radicals and ions that migrate from the plasma to the semiconductor workpiece. Upon contact with the native oxide 18 on the workpiece, the hydrogen radicals and ions react with the oxygen component of the native oxide to form volatile hydroxyls and water vapor that are exhausted from the chamber by the exhaust pump, thereby removing the native oxide 18 from the surface of the metal contact areas 12.

To minimize damage to the low-K, carbon-containing dielectric, it is preferable to form the plasma by a method that minimizes electric fields at the workpiece position.

One suitable method of forming the plasma is in a conventional remote plasma source, which means that the plasma either is formed in a separate chamber from the vacuum chamber that holds the workpiece, or else the plasma is formed in a separate region of a common chamber such that the plasma body is a substantial distance from the workpiece. In either case, an exhaust pump causes radicals and ions produced by decomposition of gases in the plasma to flow from the plasma body to the workpiece. Conventional process chambers having remote plasma sources are described in commonly-assigned U.S. patents 5,346,579 to Cook et al. and 5,543,688 to Morita, the entire content of each of which is hereby incorporated by reference into this patent specification.

Alternatively, our currently preferred method of forming the plasma so as to avoid sputtering

damage to the workpiece is in a plasma chamber having an inductively coupled plasma source, such as the commercially available preclean chamber 20 shown in Figure 3.

The upper portion of the chamber is bounded by an upper wall 22 composed of dielectric material, typically quartz, and the lower portion of the chamber is bounded by a lower wall 23 composed of either dielectric or conducting material, typically aluminum. The hydrogen-helium gas mixture described above flows from a gas supply tank 24 at a flow rate regulated by a flow controller 25, typically a mass flow controller, and then is injected into the upper portion of the chamber through one or more gas inlet ports 28. An exhaust pump, not shown, exhausts chamber gases through exhaust port 30 and regulates the chamber pressure.

A primary RF power supply 32 supplies RF electrical power to an induction coil 34 that encircles the dielectric upper chamber wall 22. The electrical power is inductively coupled from the coil to the gases in the upper portion of the chamber so as to excite the gases to a plasma state.

The workpiece or substrate 10 is mounted in the lower portion of the chamber on a pedestal or susceptor 36, typically composed of aluminum or titanium. All surfaces of the susceptor that are not covered by the substrate are covered by a dielectric 37, typically quartz.

A second RF power supply 38, also called a bias RF power supply, supplies RF power to the pedestal. The bias RF power supply can help ignite and sustain the plasma, and it can produce a DC bias voltage on the pedestal that in most cases is negative relative to the plasma body. The negative bias voltage accelerates ions from the plasma toward the susceptor.

Since RF bias power increases the risk of damage to the dielectric by ion bombardment, we prefer using the lowest possible RF bias power. We believe we can successfully remove native oxide from the metal 12 without any RF bias power applied to the pedestal. However, in the illustrated inductively-coupled plasma chamber, some RF bias power usually is required to initiate or "strike" the plasma. In addition, a small amount of RF bias power can ensure that changing process conditions do not extinguish the plasma. Therefore, in our preferred implementation we program the controller 44 to command the bias RF power supply 38 to initially apply to the pedestal 40 watts of RF power at a frequency of 13.56 MHz in order to initiate or strike the plasma, and to then reduce the bias RF power to 10 watts throughout the precleaning process. At low power levels such as the preferred 10 watts, we find the DC bias voltage on the pedestal is close to zero, and even can be positive in the preferred chamber of Figure 3.

In a chamber having a remote plasma source, we do not believe there would be any need to apply RF bias power to the pedestal.

Our preferred hydrogen-containing gas is H_2 . Alternative choices include NH_3 (ammonia) and SiH_4 (silane).

A preferred gas mixture is 5% H_2 and 95% He by molecular molar concentration, which is

approximately the same concentration by gas volume. Since H_2 and He are diatomic and monatomic gases, respectively, this is equivalent to 10% H and 90% He by atomic molar concentration.

Our precleaning process is especially useful for cleaning metal regions 12 composed of copper, because copper oxide is readily reduced by hydrogen at temperatures below 100° C. Most other metals would require greater heating of the substrate in order to perform the reduction reaction. The feasibility of subjecting the substrate to the required temperature depends on whether the dielectric 14 and other structures on the substrate would be damaged.

The helium carrier gas advantageously enhances the dissociation of the hydrogen in the plasma. Because helium ions are very light, they will subject the dielectric 14 to little or no sputtering damage. In contrast, carrier gases composed of atomic species having a greater atomic mass, such as argon, would be more likely to damage the dielectric, as evidenced by the comparative test results described below. Therefore, to minimize sputtering of the dielectric, we recommend that the gas mixture does not include BCl_3 , argon, or any compound of any element having an atomic mass greater than the atomic mass of argon.

The hydrogen-containing plasma is maintained as long as necessary to remove the native oxide 18. In tests processing 200 mm diameter silicon wafers in the illustrated inductively coupled plasma chamber, with 300 watts RF power applied to the induction coil, we found that 30 seconds was more than adequate to remove the thickest copper oxide film 18 we encountered. We found that either increasing the plasma cleaning time to 60 seconds, or increasing the RF power to 450 watts, slightly increased the damage to the dielectric, as evidenced by an increase in its dielectric constant. The test results are described below.

Other process parameters in our preferred embodiment for precleaning a 200 mm silicon wafer include a 100 sccm flow rate for the H_2 -He gas mixture and a chamber pressure of 80 millitorr.

All process steps preferably are controlled by a programmable controller such as microcomputer 44 which controls the amount of power supplied by the RF power supplies 32, 38 and controls the flow rate of the hydrogen-helium gas mixture provided by the flow controller 26.

Comparative Tests

We tested the effect of our metal precleaning process on the dielectric constant of a carbon-containing low-K dielectric film. To simplify the test, we did not actually clean a metal film. Instead, we subjected a blanket layer of low-K dielectric to the same hydrogen-helium plasma process that we would use to clean a copper film. This test indicates whether our metal precleaning process would damage the low-K dielectric, as evidenced by our measurement of the increase in the dielectric constant K after performing our preclean process. We compared our preclean process with an argon sputtering preclean process. We also tested the performance of our process as a function of RF power, hydrogen

concentration, and duration.

In our tests, the low-K dielectric film was deposited on 200 mm diameter silicon wafers in accordance with the dielectric deposition process described in the above-referenced patent application SN 09/247,381. This process deposits a dielectric having a dielectric constant K of about 2.70 to 2.75. The test data shown in Tables 1 and 2 shows the amount by which the tested preclean processes increased the dielectric constant above this value. The increase in dielectric constant indicates the degree of damage to the dielectric film.

Our preclean process was performed in the previously described preclean chamber shown in Figure 3. In all cases the chamber pressure was 80 mTorr, the flow rate of the hydrogen-helium gas mixture was 100 sccm, the RF power applied to the induction coil was at a frequency of 2 MHz and the power level shown in Tables 1 and 2. Also, in all cases the preclean process was preceded by a de-gas step in which the wafer was maintained at 400° C for one minute to drive out moisture and oxygen that the dielectric may have been absorbed during prior exposure to atmosphere.

We also tested whether thermal annealing would repair damage to the dielectric film 14. After performing the preclean process, we annealed the dielectric film by heating the substrate to 400° C for 30 minutes in a vacuum environment (Step 107). Tables 1 and 2 show our measurement of the increase in dielectric constant before and after the annealing step.

Table 1 — Effect of Preclean on Dielectric Constant: Without Plasma Ashing

Run	Gas	RF Power to Induction Coil	Duration	Increase in Dielectric Constant: Before Anneal	Increase in Dielectric Constant: After Anneal
1	Ar (Sputter)	300 W (& 300 W bias)	30 sec.	0.16	0.21
2	5% H ₂ / 95% He	300 W	30 sec.	0.10	0.05
3	5% H ₂ / 95% He	300 W	60 sec.	0.17	0.12
4	5% H ₂ / 95% He	300 W	120 sec.	0.23	0.19
5	5% H ₂ / 95% He	450 W	60 sec.	0.19	0.14
6	10% H ₂ / 90% He	300 W	30 sec.	0.22	0.19
7	10% H ₂ / 90% He	300 W	60 sec.	0.26	0.20
8	10% H ₂ / 90% He	450 W	60 sec.	0.30	0.20

Referring to Table 1, Run 1 shows that a conventional argon sputter cleaning process increased the dielectric constant by 0.16. In contrast, Run 2 shows that our H₂-He reactive cleaning process

inflicted less damage to the dielectric, as it increased the dielectric constant by only 0.10.

Table 1 also shows that a subsequent anneal step is surprisingly synergistic with our H_2 -He process, in contrast with the detrimental effect of annealing after a conventional argon sputtering process. Referring to Run 1, annealing further exacerbated the increase in dielectric constant caused by argon sputtering. In contrast, Run 2 shows that the anneal step repaired the minor damage inflicted by our H_2 -He preclean process by reducing the dielectric constant to a value only 0.05 greater than that before the precleaning. Runs 3-8 also show that the annealing step reduced the dielectric constant, which indicates that the annealing repaired some of the damage to the dielectric film caused by our H_2 -He plasma precleaning process.

Therefore, after performing our H_2 -He plasma precleaning process (Step 106), it is highly beneficial to anneal the substrate at a sufficient temperature and duration to reduce the dielectric constant of the dielectric film (Step 107). The anneal temperature should be greater than 100°C , preferably at least 300°C , and most preferably in the range of 300°C to 450°C . If the annealing is performed in a conventional thermal anneal chamber — i.e., a chamber that heats the workpiece primarily by thermal conduction and convection rather than radiation — the workpiece typically should be annealed for at least five minutes, and more preferably 30 minutes. Alternatively, a radiant heating chamber, commonly called a rapid thermal processing chamber, can radiantly heat the surface of the workpiece to a much higher temperature for a much shorter duration.

Runs 3-8 show that increasing the hydrogen concentration, the RF power to the induction coil, or the duration of the preclean process increases the damage to the dielectric. Therefore, the process parameters of Run 2 are preferred.

We also tested the effects of preceding the preclean process with a conventional oxygen plasma ashing process. As described earlier, plasma ashing is conventionally performed prior to metal precleaning in order to remove various organic material from the surface of the dielectric. Such organic material may include photoresist on the top surface of the dielectric, a "passivation layer" deposited on the side walls of the via openings during the etching of the vias, and other organic byproducts of the etch process. In oxygen plasma ashing, the organic material is removed or "stripped" by exposing the workpiece to an atmosphere formed by plasma decomposition of oxygen, and optionally other gases. Preferred parameters of a conventional oxygen plasma ashing process for stripping photoresist after patterning of a silicon oxide dielectric are 500 to 1000 sccm oxygen gas flow rate, with no carrier gas, 15 mT chamber pressure, and 3000 watts of RF power at 2 MHz applied to the induction coil of an inductively-coupled plasma chamber like that shown in Figure 3. No bias RF power is used during the ashing process so as to avoid sputtering damage to the dielectric.

Table 2 — Effect of Preclean on Dielectric Constant: Preceded by Plasma Ashing

Run	Gas	RF Power to Induction Coil	Duration	Increase in Dielectric Constant Before Anneal	Increase in Dielectric Constant After Anneal
0	None (ashing only)	0	0	0.25	0.32
1	Ar (Sputter)	300 W (+ 300 W bias)	30 sec.	0.18	0.23
2	5% H ₂ / 95% He	300 W	30 sec.	0.14	0.16
3	5% H ₂ / 95% He	300 W	60 sec.	0.16	0.19
4	5% H ₂ / 95% He	300 W	120 sec.	0.16	0.18
5	5% H ₂ / 95% He	450 W	60 sec.	0.17	0.21
6	10% H ₂ / 90% He	300 W	30 sec.		0.28
7	10% H ₂ / 90% He	300 W	60 sec.		0.28
8	10% H ₂ / 90% He	450 W	60 sec.		0.28

Table 2 shows the test results when wafers were subjected to the just described oxygen plasma ashing process prior to the previously described de-gas and preclean processes. Except for the ashing process, the test conditions were identical to those of the tests reported in Table 1.

Run 0 represents the substrate following the oxygen plasma ashing process, prior to the de-gas process and the precleaning process. The increase in dielectric constant shown in Table 2, Run 0 is greater than the increase shown in Table 1, Run 1. This result indicates that the oxygen plasma ashing process damaged the dielectric even more than the argon sputtering process reported in Table 1, Run 1.

In Table 2 the dielectric constants for Runs 1-8 are lower than the dielectric constants in the corresponding column for Run 0. This result indicates that both the argon sputter precleaning (Run 1) and the hydrogen-helium reactive plasma cleaning of our invention (Runs 2-8) repair some of the damage to the dielectric caused by the ashing (Run 0). It is surprising that these precleaning processes, which by themselves cause damage to the dielectric as shown in Table 1, produce the opposite effect — repairing damage to the dielectric — when performed after plasma ashing.

The best results were achieved with Run 2, the embodiment of our hydrogen-helium reactive cleaning process having the lowest tested values for hydrogen concentration, RF power, and process duration. This is the same set of process conditions that minimized the damage to the dielectric in the tests without ashing reported in Table 1.

In contrast to the tests without ashing reported in Table 1, Table 2 shows that when oxygen plasma ashing is performed before precleaning, thermal annealing does not help repair the damage to

the dielectric. In every test reported in Table 2, thermal annealing worsened the damage to the dielectric, as evidenced by an increase in the measured dielectric constant after annealing. Therefore, after precleaning wafers that have been subjected to oxygen plasma ashing, it is preferable to omit thermal annealing.

The results (Runs 6-8) using 10% hydrogen by molecular molar concentration (20% by atomic molar concentration) are significantly worse than those for 5% hydrogen (Runs 2-5). We believe the higher hydrogen concentration resulted in positively charged hydrogen ions being implanted into the plasma ashed films, thereby shifting the flat-band voltage. This shift in flat-band voltage did not appear to occur in the tests performed with 5% H_2 / 95% He (Runs 2-5). Therefore, a H_2 -He gas mixture having a hydrogen content of 5% or less by molecular molar concentration (10% or less by atomic molar concentration) is preferred when performing the preclean process on a dielectric film that has been subjected to oxygen plasma ashing.

In summary, the test results for processes that do not employ plasma ashing show that our preferred H_2 -He reactive cleaning process (Table 1, Run 2) produces essentially no damage to the low- K , carbon-containing dielectric. For process that do employ oxygen plasma ashing, our preferred H_2 -He reactive cleaning process (Table 2, Run 2) surprisingly repairs much of the damage to the dielectric caused by the ashing process.

CLAIMS

1. A method of cleaning an area of a metal conductor exposed in at least one opening in a low-K dielectric on a semiconductor workpiece, comprising the steps of:
 - providing a semiconductor workpiece that includes a dielectric having at least one opening exposing an area of a metal conductor, wherein the dielectric has a dielectric constant less than or equal to 3.0; and
 - exposing the workpiece to an atmosphere produced by plasma decomposition of a gas mixture, wherein the gas mixture includes helium and at least one hydrogen-containing gas species.
2. A method of cleaning an area of a metal conductor exposed in at least one opening in a carbon-containing dielectric on a semiconductor workpiece, comprising the steps of:
 - providing a semiconductor workpiece that includes a carbon-containing dielectric overlying a metal conductor, wherein the dielectric includes at least one opening exposing an area of the metal conductor; and
 - exposing the workpiece to an atmosphere produced by plasma decomposition of a gas mixture, wherein the gas mixture includes helium and at least one hydrogen-containing gas species.
3. A method according to claim 2, wherein the dielectric has a dielectric constant less than 3.8.
4. A method according to claim 2, wherein the dielectric has a dielectric constant less than or equal to 3.0.
5. A method according to claim 2, wherein the dielectric is an oxide of silicon having a chemical structure that incorporates carbon.
6. A method according to claim 2, wherein the dielectric contains at least five percent carbon by weight.
7. A method according to claim 2, further comprising the step of:
 - subsequent to the exposing step, annealing the workpiece at a temperature and for a duration sufficient to reduce the dielectric constant of the dielectric relative to the value of said dielectric constant after the providing step and prior to the annealing step.

8. A method according to claim 2, further comprising the step of:
subsequent to the exposing step, annealing the workpiece at a temperature of at least 300° C.
9. A method according to claim 2, wherein the providing step is performed for a time long enough to remove substantially all native oxide from said exposed area of the metal conductor.
10. A method according to claim 2, wherein the gas mixture has an atomic molar concentration of hydrogen no greater than twenty percent.
11. A method according to claim 2, wherein the gas mixture has a atomic molar concentration of hydrogen no greater than ten percent.
12. A method according to claim 2, wherein the hydrogen-containing species is H₂ gas.
13. A method according to claim 12, wherein the gas mixture has a molecular molar concentration of H₂ gas no greater than ten percent.
14. A method according to claim 12, wherein the gas mixture has a molecular molar concentration of H₂ gas no greater than five percent.
15. A method according to claim 2, wherein the gas mixture does not include argon.
16. A method according to claim 2, wherein the gas mixture does not include BCl₃, argon, or any compound of any element having an atomic mass greater than the atomic mass of argon.
17. A method according to claim 2, wherein the metal conductor is copper.
18. A method of repairing damage to a carbon-containing dielectric on a semiconductor workpiece caused by a plasma process for stripping resist from a surface of the dielectric, comprising the steps of:
providing a semiconductor workpiece that includes a carbon-containing dielectric and an organic resist material overlying portions of the dielectric;
removing the resist material by exposing the workpiece to a first atmosphere produced by plasma decomposition of at least one gas, wherein the at least one gas includes oxygen; and
subsequently exposing the workpiece to a second atmosphere produced by plasma decomposition of a gas mixture, wherein the gas mixture includes helium and at least one hydrogen-

containing gas species.

19. A method according to claim 18, wherein:
 - the workpiece further comprises a metal conductor underlying the dielectric;
 - the dielectric includes at least one opening exposing an area of the metal conductor; and
 - the step of exposing the workpiece to the second atmosphere is performed for a time long enough to remove substantially all native oxide from the exposed area of the metal conductor.
20. A method according to claim 18, wherein the dielectric has a dielectric constant less than 3.8.
21. A method according to claim 18, wherein the dielectric is an oxide of silicon having a chemical structure that incorporates carbon.
22. A method according to claim 18, wherein the dielectric contains at least five percent carbon by weight.
23. A method of cleaning an exposed surface of a metal conductor on a semiconductor workpiece, comprising the steps of:
 - positioning within a vacuum chamber a semiconductor workpiece that includes a metal conductor having an exposed surface; and
 - while the workpiece is within the vacuum chamber, providing within the vacuum chamber an atmosphere produced by plasma decomposition of a gas mixture, wherein the gas mixture includes helium and at least one hydrogen-containing gas species.
24. A method according to claim 23, wherein the gas mixture has an atomic molar concentration of hydrogen no greater than twenty percent.
25. A method according to claim 23, wherein the gas mixture has a atomic molar concentration of hydrogen no greater than ten percent.
26. A method according to claim 23, wherein the hydrogen-containing species is H_2 gas.
27. A method according to claim 26, wherein the gas mixture has a molecular molar concentration of H_2 gas no greater than ten percent.

28. A method according to claim 26, wherein the gas mixture has a molecular molar concentration of H_2 gas no greater than five percent.
29. A method according to claim 23, wherein the gas mixture does not include argon.
30. A method according to claim 23, wherein the gas mixture does not include BCl_3 , argon, or any compound of any element having an atomic mass greater than the atomic mass of argon.
31. A method according to claim 23, wherein the providing step further comprises the steps of:
supplying the gas mixture into the vacuum chamber; and
inductively coupling RF power to the gas mixture within the vacuum chamber so as to form a plasma.
32. A method according to claim 23, wherein the providing step further comprises the steps of:
supplying the gas mixture to a remote plasma chamber;
coupling electromagnetic power to the gas mixture to form a plasma that includes reactive species produced by plasma decomposition of the gas mixture; and
supplying said reactive species from the remote plasma chamber to the vacuum chamber.
33. A method according to claim 23, wherein the providing step is performed for a time long enough to remove substantially all native oxide from said exposed surface.
34. A method of cleaning an area of a metal conductor exposed in at least one opening in a dielectric on a semiconductor workpiece, comprising the steps of:
providing a semiconductor workpiece that includes a dielectric having at least one opening exposing an area of a metal conductor;
exposing the workpiece to an atmosphere produced by plasma decomposition of a gas mixture, wherein the gas mixture includes helium and at least one hydrogen-containing gas species; and
subsequent to the exposing step, annealing the workpiece at a temperature and for a duration sufficient to reduce the dielectric constant of the dielectric relative to the value of said dielectric constant after the providing step and prior to the annealing step.
35. A method according to claim 34, wherein said temperature is at least 300° C.

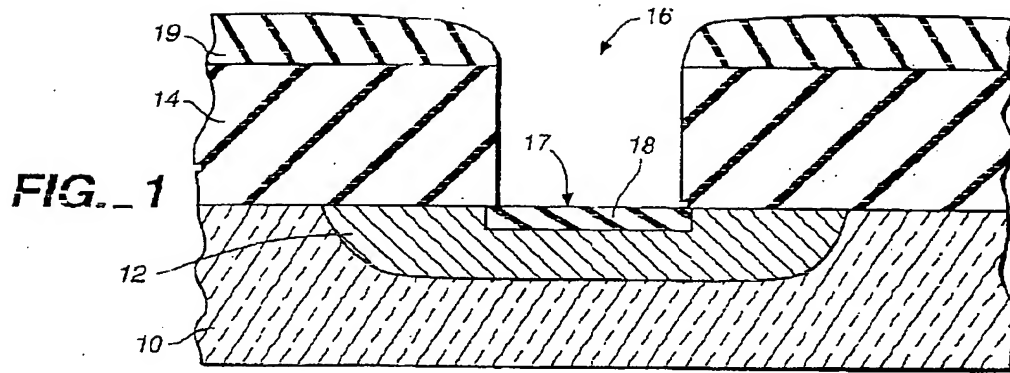
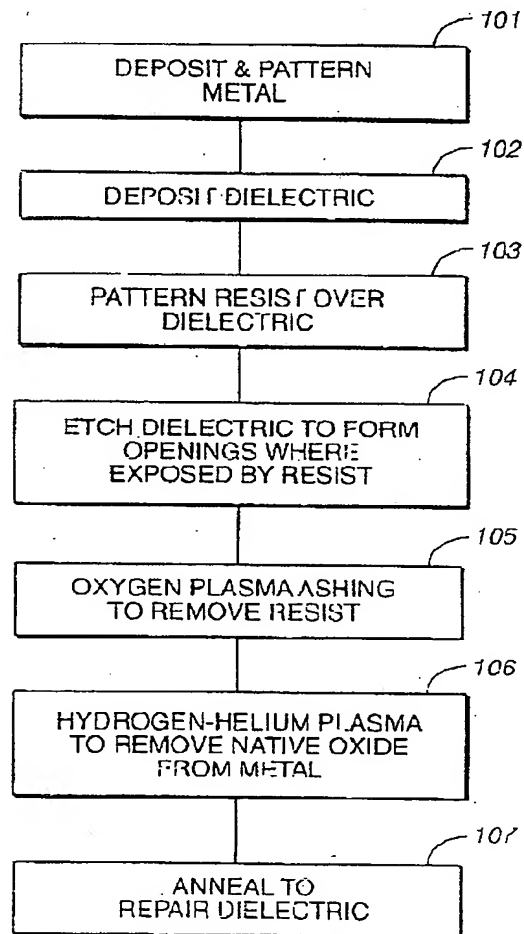


FIG. 2



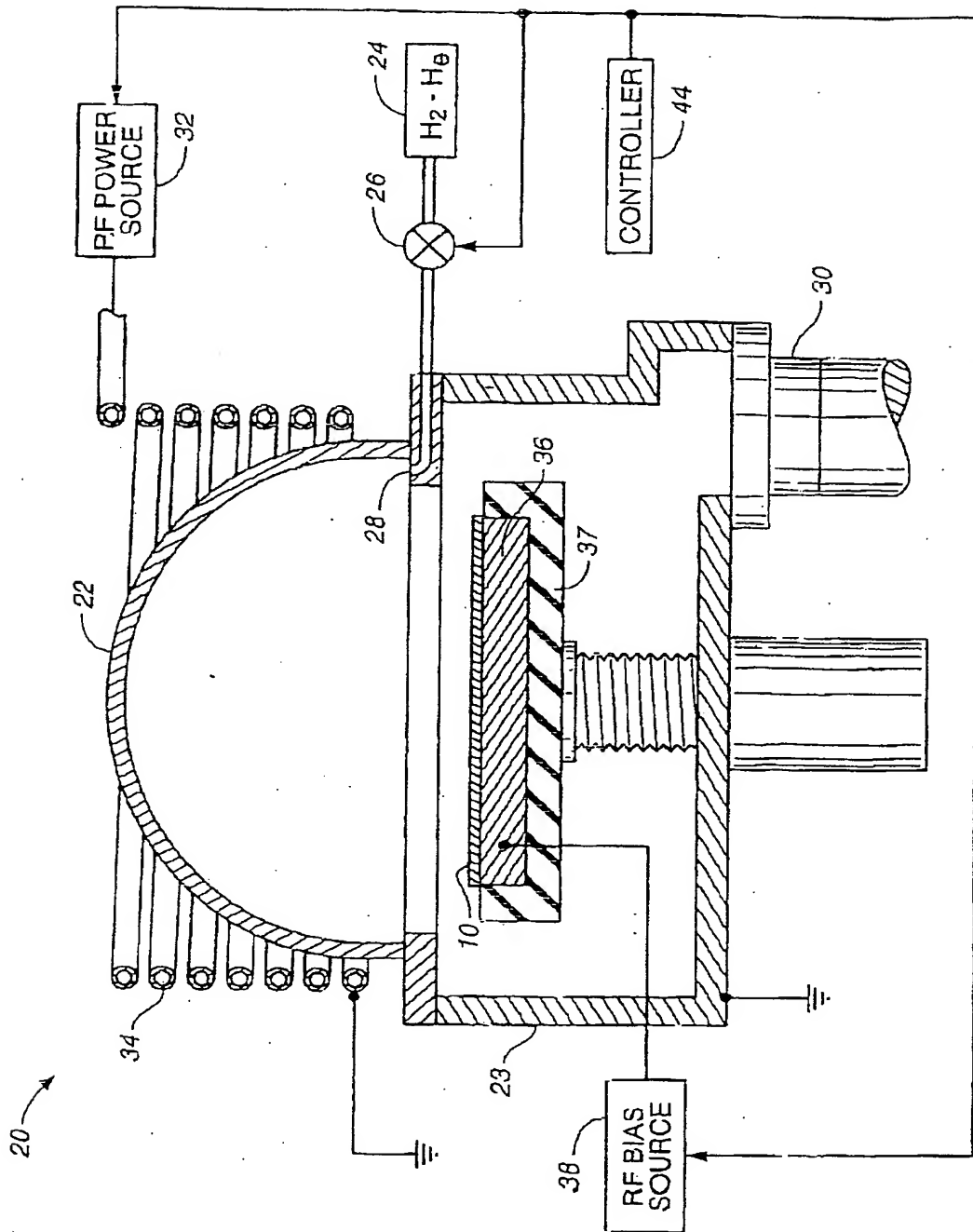


FIG._3

ABSTRACT

The invention is a precleaning process suitable for fabricating metal plugs in a low-K, carbon-containing dielectric. More specifically, the invention is a process for cleaning a contact area of a metal conductor on a semiconductor workpiece so as to minimize damage to a low-K, carbon-containing dielectric overlying the metal. After forming contact openings in the low-K dielectric so as to expose contact areas on the underlying metal conductor, the contact areas are cleaned by exposing the workpiece to an atmosphere formed by plasma decomposition of a mixture of hydrogen-containing and halium gases. Surprisingly, our preclean process can repair damage to the dielectric caused by preceding process steps, such as oxygen plasma ashing processes for removing photoresist.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ SKEWED/SLANTED IMAGES

☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☒ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.